



フタロシアニン積層型ランタノイド錯体における金属間相互作用と磁気特性の相関

著者	堀井 洋司
号	74
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第3061号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00121201

論文内容要旨

(NO. 1)

氏 名	堀井 洋司	提出年	平成28 年
学位論文の 題 目	フタロシアニン多層積層型ランタノイド錯体における金属間相互作用と磁気特性の相関		

論文目次

第1章 緒言

第2章 フタロシアニン多層積層型錯体における構造と磁気特性の相関

第3章 フタロシアニン多層積層型錯体の高酸化状態における構造と磁気特性

第4章 Clamshell 型4層積層錯体の磁気特性

第5章 フタロシアニン積層型 Gd^{III}錯体における遅い磁化緩和過程

第6章 本論文の総括

論文内容要旨

第1章 緒言

単分子磁石(SMM)はその特異な磁気物性から、超高密度磁気デバイス等への応用が期待されている。本論文では、SMMとして振る舞うことが知られているフタロシアニン多層積層型希土類錯体に注目し、その構造・酸化状態が磁気特性に与える影響について詳細に検討した。

第2章 フタロシアニン多層積層型錯体における構造と磁気特性の相関

フタロシアニン多層積層型のDy(III)およびTb(III)錯体を合成し、その結晶構造および磁化率測定を行うことで、金属間の磁気的な相互作用がSMM特性に与える影響について考察を行った。これら錯体では、金属間の磁気的な相互作用がExchange-biasとして働くことで、ゼロ磁場におけるQTMが阻害されていることを明らかにした。またSMM研究において、磁気イオンが1 nm以上離れている場合は磁気的な相互作用は無視できるほど小さいと考えられていたが、6層錯体のDy₂Cd₃のようにDy(III)イオン同士が13 Å離れた場合においてもSMM特性に影響を与えることを示した。Tb(III)錯体においても、その磁化緩和挙動がTb(III)間相互作用の強弱に影響を受けることを明らかにし、Zeeman図を用いてSMM特性の変化を説明することに成功した。第2章では、弱い磁気的相互作用であってもSMM特性に影響を与えることを実験的に示したと言える。

第3章 フタロシアニン多層積層型錯体の高酸化状態における構造と磁気特性

SMM特性の多段階制御とSMM特性の向上を志向し、フタロシアニン多層積層型Tb(III)錯体の高酸化種

合成および磁化率測定を行った。酸化体の合成では、フタロシアニンの積層数が増大するにつれて単離可能な酸化種の数が増えるという傾向が見られた。この挙動は、積層数の増大に伴う π 共役系の拡張の効果が明確に現れた結果であると考えられる。また、化学酸化による高酸化種の単離および磁化率測定を行ったところ、錯体の酸化に伴う交流磁化率の複雑な変化が観測された。したがってSMM特性の多段階制御に成功したと言える。また3~5層錯体の高酸化状態における結晶構造解析に初めて成功し、酸化に伴って錯体を縦方向に圧縮するような構造変化が生じることを明らかにした。これは積層錯体における分子軌道法とも一致する結果である。これまで報告されていた2層錯体の酸化体では、酸化前の状態と比較してスピン反転に伴う障壁エネルギー ΔE が大きくなることが報告されていたが、本章の3~5層錯体酸化体は酸化に伴う ΔE の上昇を示さなかった。結晶構造を基にした点電荷計算により、3~5層錯体の酸化に伴って分子内の金属イオン同士が接近し、3層錯体においては ΔE の減少につながるという新たな知見をえることができた。

第4章 Clamshell 型 4 層積層錯体の磁気特性

第2章および第3章の結果を踏まえ、優れたSMMであるTbPc₂を共有結合でつなげることでSMM特性の向上を行った。Cd(II)イオンを用いたTbPc₂ユニットの連結はTb(III)周りの配位環境に影響を与えるため、TbPc₂と比較して磁化緩和時間 τ の短縮を示す。一方で共有結合によるTbPc₂ユニットの連結は、Tb(III)イオンの配位環境に影響を与えないことから、TbPc₂本来のSMM特性を保ったままTb(III)間相互作用の導入が可能である。共有結合連結体の[Tb₂]²⁺およびそのモノマー体[Tb]⁺のMH曲線に注目すると、前者においてゼロ磁場付近における磁気ヒステリシスの開きが大きくなっていた。また残留磁化および保磁力は連結前後で約2倍向上していたことから、Tb(III)間相互作用がexchange biasとして働くことでゼロ磁場におけるQTMが阻害されたことを意味している。第4章において用いた”優れたSMM同士の連結”という手法は、フタロシアニン積層型以外の系においても有用な戦略であることから、SMM研究において一石を投じる結果であると考えている。

第5章 フタロシアニン積層型 Gd(III)錯体における遅い磁化緩和過程

フタロシアニン 3 層積層型 Gd(III)錯体における磁化率測定を行い、Gd(III)間相互作用と動的な磁化緩和挙動の相関を得ることを目的に研究を行った。遅い磁化緩和挙動を示す Gd(III)錯体は数多く報告されているが、Gd(III)間相互作用と磁化緩和過程の関係について注目した研究はこれまでになされていなかった。第5章では、Gd(III)間相互作用を有する Gd₂と、Gd(III)間相互作用の無い GdY における τ の比較より、Gd(III)間相互作用を有する前者において τ が短くなることを明らかにした。また磁気希釈サンプル□の比較から、Gd(III)間相互作用が τ を短くすることを明らかにした。これは、Gd(III)間相互作用が磁化緩和を誘起することを示唆する結果である。恐らく、Gd(III)間相互作用が摂動として作用することでスピン格子緩和が誘起されたと考えられる。また Gd(III)錯体はサンプルのサイズに依存した磁化緩和挙動を示したことから、phonon bottleneck が磁化緩和に関与していることが示唆された。実際に phonon bottleneck を仮定した式により交流磁化率をフィッティングしたところ、リーズナブルなパラメータの変化を得ることができた。今後 Gd(III)錯体の比熱測定および高周波領域における交流磁化率、パルス ESR 測定により、Gd(III)錯体の磁化緩和メカニズムについて詳細な研究を展開する予定である。

第6章 本論文の総括

本論文ではフタロシアニン多層積層型錯体の構造・金属間の磁気的な相互作用および磁気特性に関して研究を展開し、金属間の磁気的な相互作用はたとえ弱くても SMM 特性に大きな影響を与えることを示

した。第 4 章にて示したように、この相互作用を利用することで SMM 特性を向上させることが可能である。最近(2016 年 12 月)、液体窒素温度付近でも遅い磁化緩和を示す SMM が報告された。これを SMM ユニットとして用い、適切な SMM 間相互作用を導入することで、より優れた SMM を合成できることが期待される。

また SMM 特性の外場を用いた制御は、SMM の応用の幅を広げるうえで重要な要素である。本論文では、多段階酸化を示す SMM を用いることで、酸化反応を用いた SMM 特性の多段階制御に成功した。今回示したフタロシアニン多層積層型錯体の酸化体は、その SMM 特性のみならず π 共役系の化学の観点からも興味深い。一部の酸化体は π ラジカルを有することから、キャリアドーピングにより伝導性を付与することが可能である。実際にフタロシアニン積層型錯体の有機電解トランジスター(OFET)特性が報告されており、電気伝導と SMM 特性を組み合わせた系の構築を期待することができる。また、積層数を変化させれば HOMO-LUMO ギャップ(バンドギャップ)をコントロールすることができるため、その伝導特性を制御可能であると考えられる。

また第 5 章において示した Gd(III)錯体の磁化緩和挙動には不明確な点が多いが、これを解明することで新たな機構による SMM 特性の発現を期待することができる。本研究では、結晶構造の等価な Gd₂ および GdY について磁気特性の比較を行い、Gd(III)系の磁化緩和が Gd(III)間相互作用により誘起されることを示した。この結果は、Gd(III)系の磁化緩和過程解明の一助となると考えている。

論文審査の結果の要旨

本論文では、単分子磁石 (SMM) 特性を示すランタノイド (Ln) (III)-フタロシアニン積層型錯体について、Ln(III)間の磁気双極子相互作用に注目し、それらが SMM 特性にどのような影響を与えるかを明らかにしている。Ln (III) 間相互作用の変化により磁化緩和過程がどのように変化するかという問題は、SMM の応用と基礎の両面において興味深く、もっと性能のよい SMM の分子設計を行うための指針にもなりうる。Ln(III)間相互作用が SMM 特性に与える影響を詳細に検討し、なおかつ優れた SMM を合成するため、第 2 章から第 5 章までの 4 つの項目について研究を展開している。

第 1 章では、SMM 特性発現の機構について示したのち、SMM 特性の向上という観点から、これまでに報告されている SMM の磁気特性を総括している。

第 2 章では分子内希土類イオン間距離の異なるフタロシアニン多層積層型錯体を合成し、その結晶構造および磁気特性を明らかにしている。著者はフタロシアニン 5 層、6 層積層型錯体の結晶構造解析に初めて成功し、分子内の希土類間距離が 1 および 1.3 nm であることを明らかにした。また Ln(III)イオン同士が 1.3 nm 以上離れていても非常に弱い希土類間相互作用が働いており、SMM 特性に大きな影響を与えることを明らかにした。

第 3 章ではフタロシアニン多層積層型錯体の多彩な酸化還元特性を利用し、高酸化状態の多層錯体の合成・単離を行った。また磁気測定より、SMM 特性が酸化に伴い変化すること (SMM 特性の多段階制御) および SMM 特性変化の機構について考察を行った。特に 4 および 5 層積層型錯体では 4+までの高酸化状態の磁化率測定に成功しており、酸化にともない磁気特性が複雑に変化することを明らかにした。これは、中性状態から 4+状態までの、5 段階の SMM 特性制御に相当している。

第 4 章では第 2 章および第 3 章の結果を踏まえて、優れた SMM 特性を示すための分子設計・合成を行い、その磁気測定・解析を行った。本章で合成した Clamshell 型 4 層錯体 [Tb₂] は優れた SMM 特性を示したことから、第 4 章で著者が提示した分子設計が有用であることを示唆している。

第 5 章ではフタロシアニン積層型 Gd(III)錯体における遅い磁化緩和過程および Gd(III)間相互作用が磁化緩和過程に与える影響について考察した。Gd(III)錯体の磁化緩和機構にはいまだ不明な点が多いが、著者らは Phonon bottleneck 過程が重要な寄与を与えていることを示した。

以上の内容は、論文提出者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、堀井洋司 提出の博士論文は、博士 (理学) の学位論文として合格と認める。